

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS




**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**PHOTOGRAPHIC FORMATION OF VISIBLE IMAGE**

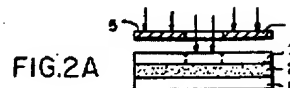
**Patent number:** JP55120031  
**Publication date:** 1980-09-16  
**Inventor:** MAIKERU GIYURA; KAARU DABURIYUU  
KURISUTENSEN; MAIKERU JIEI OTSUDEI; JIYON  
DEII KOOSUTON  
**Applicant:** SHIPLEY CO  
**Classification:**  
- international: G03C1/68; G03C5/00; G06F3/02  
- european:  
**Application number:** JP19800023320 19800226  
**Priority number(s):** US19790015401 19790226

Also published as:

 GB2049210 (A)  
 FR2449906 (A1)  
 DE3004340 (A1)

Abstract not available for JP55120031  
Abstract of correspondent: **GB2049210**

A visible image is photographically formed on a substrate employing a light insensitive layer 2 intermediate between a substrate 1 and a light sensitive photoresist top coat 3. The top coat 3 is exposed to activating radiation in an image pattern and developed to yield a relief image following contact with a developer system that removes the top coat 3 and intermediate layer 2 yielding the desired image pattern. Following formation of the relief image, the remaining top coat is removed leaving only the intermediate layer 2 comprising the image pattern and thereafter, the intermediate layer 2 is preferably encased or sealed in a suitable transparent material to protect the image and provide a smooth surface. The process can be used in the manufacture of keybuttons.



EXPOSE THRU TRANSPARENCY  
TO FORM LATENT IMAGE  
IN LIGHT SENSITIVE  
LAYER



ENCASE IN HARD  
LACQUER

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭55—120031

⑨ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 C 5/00  
1/68  
G 06 F 3/02

識別記号

庁内整理番号  
6791—2H  
6791—2H  
7010—5B

⑬ 公開 昭和55年(1980)9月16日  
発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ 可視像の写真的形成

⑯ 特 願 昭55—23320  
⑰ 出 願 昭55(1980)2月26日  
優先権主張 ⑱ 1979年2月26日 ⑲ 米国(US)  
⑳ 15401  
㉑ 発 明 者 マイケル・ギユラ  
アメリカ合衆国マサチューセツ  
ツ州01770 シャーボーン・アイ  
ビー・レーン24  
㉒ 発 明 者 カール・ダブリュー・クリステ  
ンセン  
アメリカ合衆国マサチューセツ

ツ州01915 ビバリー・パーマー  
・ロード17  
㉓ 発 明 者 マイケル・ジェイ・オツディ  
アメリカ合衆国マサチューセツ  
ツ州01803 バーリントン・フェ  
アーファックス・ストリート64  
㉔ 出 願 人 シツプレー・カンパニー・イン  
コーポレーテッド  
アメリカ合衆国マサチューセツ  
ツ州ニュートン・ワシントン・  
ストリート2300  
㉕ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名  
最終頁に続く

明 細 書

1. [ 発明の名称 ]

可視像の写真的形成

2. [ 特許請求の範囲 ]

1. a. 支持体と、該支持体上に存在し、該支持  
体と色の対比をなす実質的に不感光性の材料の  
中間層と、活性化放射に曝露したとき潜像を形  
成することができ、潜像の現像により像パター  
ンに形成できる、該中間層上に存在するホトレ  
ジスト材料のトップコートと、からなる複合体  
を形成し、

b. 該トップコートを像パターン状に活性化  
放射に曝露して該トップコート中に潜像を形成  
し、

c. 該複合体を現像剤および溶媒に接触させ  
て像パターン状に該トップコートを除去し、そ  
して該除去されたトップコートの下に存在する  
中間層を除去し、そして

d. 感光性ホトレジストトップコートの残部  
を、その下に存在する中間層を除去しないよう

にして、除去する、工程からなることを特徴と  
する支持体上に可視像を形成する方法。

2. 中間層は重合体である特許請求の範囲第 1  
項記載の方法。

3. 重合体の中間層は染料および顔料からなる  
群より選ばれた着色剤を含有する特許請求の範囲  
第 2 項記載の方法。

4. 中間層はホトレジストトップコートの現像  
剤に不溶性である特許請求の範囲第 2 項記載の方  
法。

5. 中間層はホトレジストトップコートの現像  
剤に可溶性である特許請求の範囲第 2 項記載の方  
法。

6. ホトレジストトップコートはポジにはたら  
くホトレジストである特許請求の範囲第 2 項記載  
の方法。

7. ホトレジストトップコートはネガにはたら  
くホトレジストである特許請求の範囲第 2 項記載  
の方法。

8. 中間層の厚さは約 0.1—2 ミル (0.00254

(1)

(2)

～0.0508mm)の間で変化し、そしてレジストトップコート対不感光性層の厚さの比は約1:1～1:20の間で変化する特許請求の範囲第2項記載の方法。

9. 該比は約1:1～1:5の間で変化する特許請求の範囲第8項記載の方法。

10. a. 支持体と、該支持体上に存在し、該支持体と色の対比をなす実質的に不感光性の材料の重合体の中間層と、活性化輻射に暴露したとき潜像を形成することができ、該中間層上において現像により像パターンに除去できるホトレジスト材料のトップコートとからなり、該中間層の厚さが約0.2～2ミル(0.0051～0.0508mm)の間で変化し、そしてトップコート対中間層の厚さの比が約1:20～20:1の間で変化する、複合体を形成し。

b. 該トップコートを像パターン状に活性化輻射に暴露して該トップコート中に潜像を形成し。

c. 該複合体を現像剤と接触させて像パター

(3)

15. ホトレジストはポジにはたらく材料である特許請求の範囲第13項記載の方法。

16. ホトレジストはネガにはたらく材料である特許請求の範囲第13項記載の方法。

17. 中間層は染料および顔料からなる群より選ばれた着色剤を含有する特許請求の範囲第13項記載の方法。

18. 中間層中の可視像を透明な耐摩耗性重合体でコーティングする工程を含む特許請求の範囲第13項記載の方法。

19. 支持体と、該支持体上に存在し、該支持体と色の対比をなす実質的に不感光性の材料の中間層と、活性化輻射に暴露したとき潜像を形成することができ、現像により像パターン状に除去できるホトレジスト材料のトップコートとからなり、該中間層は重合体であり、染料および顔料からなる群より選ばれた着色剤を含有し、そして約0.2～2.0ミル(0.0051～0.0508mm)の間の厚さを有し、そして該ホトレジストトップコート対該中間層の厚さの比は約1:20～20:1の間で変化する、ことを特徴とする複合体。

(5)

ン状に該トップコートを除去し、これによつて該除去されたトップコートの下に存在する像パターン状の中間層を露出し。

d. 該複合体を該中間層の層と接触させて像パターン状の中間層を除去し、そして

e. ホトレジストトップコートの残部を、その下の中間層を除去しないで、除去する、工程からなることを特徴とする支持体上に可視像を形成する方法。

11. 不感光性材料およびホトレジスト材料は溶媒として用い、そして乾燥する特許請求の範囲第10項記載の方法。

12. 不感光性材料およびホトレジスト材料は複合乾燥フィルムとして施す特許請求の範囲第10項記載の方法。

13. トップコート対中間層の厚さの比は約1:1～1:20の間で変化する特許請求の範囲第11項記載の方法。

14. 該比は約1:1～1:5の間で変化する特許請求の範囲第13項記載の方法。

(4)

20. ホトレジストトップコート対中間層の厚さの比は1:1～1:20である特許請求の範囲第19項記載の複合体。

21. 該比は約1:1～1:5の間で変化する特許請求の範囲第20項記載の複合体。

22. ホトレジストはポジに作用するホトレジストである特許請求の範囲第20項記載の複合体。

23. 中間層はホトレジストトップコートの現像剤に不溶性である特許請求の範囲第20項記載の複合体。

24. 中間層はホトレジストトップコートの現像剤に可溶性である特許請求の範囲第20項記載の複合体。

### 3. [発明の詳細な説明]

本発明は、支持体上への可視像の写真的形成、さらに詳しくは、感光性ホトレジストトップコートと支持体との間に不感光性中間層を用いて支持体上へこのような像を形成することに関する。

可視の説明をその上に有するキーボタンの製造におけるように支持体上に可視像を形成する方法は、技術的に知られており、たとえば、IBM Technical Disclosure Bulletin, Vol. 20, No. 2, December 1977,

2861ページに開示されている。該公報において、説明文をカーボン上に導入する方法はダブルショット成形からなることが開示されており、この成形は大きい体積の製造に満足すべきものであるが、小さい体積の製造には金型の製作のコストのためコストが高過ぎると記載されている。低コストとしてこの公報に記載されている他の方法は、金属キレート剤と一緒に感光性重合体を使用する。この方法は、次の工程からなる：

1. ホトレジストと金属キレートとの均質混合物を調製し、これをカーボンの表面に塗布し、乾燥コーティングを形成する。
2. 金属キレート-ホトレジストのコーティングをコンピュータ制御の活性放射、たとえば、UV源、レーザー光線または電子ビームに暴露して金属キレートを分解して、基体金属を生成する。
3. キーパターン像を有するこの基体金属を無電流金属析出に付して像の鮮明度を高める。
4. 透明の耐摩性オーバーコートが必要に応じて施す。

(7)

パターンを残す。ポジに作用するレジストは逆の方法ではたらく。露光はこのレジストを現像剤に可溶性とする。現像後残るレジストのレリーフパターンはこのようなレジストを用いる方法に通常使用する化学物質に不溶性である。

レジストのコーティングは支持体へ液状で、スクレーパー、ローラーまたはウィック(wick)を用いて、あるいは浸漬またはワイピングにより、液状レジストの層を支持体上に形成し、これを乾燥して支持体上にレジストのフィルムを生成することによって施されてきた。別法として、ホトレジストは米国特許第3,469,982号(ここに引用によつて加える)に開示されているように乾燥した形で支持体へ施すことができ、ここでレジストは支持シート上のフィルムとしてコーティングし、乾燥する。また支持シート上にある間、このフィルムを支持体へ加熱および/または圧力により接着する。支持シートは透明であることができ、そしてフィルムは支持シートを通して露光できる。ホトレジストを現像する前に、支持シート

(9)

感光性重合体を使用するこの方法は満足すべきものであるが、ある種の欠点を有する。たとえば、金属キレートと感光性重合体との混合物はその感光性を妨害し、像の鮮明度と現像は影響を受けることがある。その上、金属めっきの余分の工程は経費を必要とし、そして金属めっきの色に対する色の選択が制限される。

以後説明する方法は、キーパターンのような支持体上へ感光性レジストを用いて可視像を写真的に形成する方法である。これらの材料は、適切な波長の光に露出すると、ある種の溶解または現像剤に対する溶解性を化学的に変えるコーティングである。2つの型、すなわち、ネガに作用するレジストおよびポジに作用するレジストが存在する。露光前、ネガに作用するレジストは現像剤に可溶性であるが、露光すると、化学変化を起こし、現像剤に不溶性となる。露光は像パターンを有するフィルムを通してなされ、そして未露光のホトレジストは選択的に溶解し、酸化し、あるいは洗淨除去され、支持体上にレリーフ像の露むレジスト

(8)

を大きさに合わせて切り、それをホトレジスト層からはがして除去し、こうしてそれは現像のために暴露される。

ホトレジスト技術の改良、ならびにコストの節約は、本出願人による米国特許出願第829,998号(これをここに引用によつて加える)に開示されている。この出願には、支持体と感光性ホトレジスト層との間の本質的に不感光性の中間層が開示されている。不感光性層中の像の鮮明度は、光化学反応よりはむしろ、その上に存在するホトレジスト層の現像に依存する。こうして、ホトレジスト層を露光し、それを現像すると、不感光性中間層が現われ、これはホトレジスト層の現像剤が中間層の溶解でもあるときこの現像剤により、あるいは別の溶解との接触により現像できる。実際に、現像されたホトレジストトップコートは中間層上に保護ステンシルを生成し、これによりこれは溶解との接触によりポジ像のパターンまたはネガ像のパターンで除去できる。

この出願に開示されているように、現像剤に可

00

溶性のホトレジスト層の下層の使用はホトレジスト層全体の持ち上げ、あるいは現像中の中間層中への少なくともかなりのアンダーカットを生ずることが期待されるが、実際には、不感光性層を適当に選ぶと、1ミル(0.0254mm)以上の厚さの不感光性層を用いたときでさえアンダーカットはほとんど生じないことがわかった。事実、きわめて微細な解像力は厚さが1ミル(0.0254mm)を超える不感光性層上に非常に薄い層のホトレジストを用いて得ることができることがわかった。解像力はホトレジスト層および不感光性層に使用する材料を選択することによつて最適にすることができる。

不感光性層に関して、ホトレジストの現像剤に可溶性である材料を使用できること、あるいは別法として、材料を実質的に自由に選ぶことができるようにするため、ホトレジストの現像剤に可溶性でない材料を選ぶことができ、この場合2つの現像工程、すなわち、ホトレジストの第1現像工程と不感光性層の第2現像工程が存在することを

02

れた層の検査が促進されている。しかしながら、染料を加えるとホトレジストの露光速度は非常に遅くなる。中間層を使用すると、染料はホトレジスト層ではなくて不感光性層に加えることができるので、異質の染料の存在により露光速度が影響または低下されないホトレジスト層が得られる。事実、染料または顔料はホトレジスト層の感光性材料とかならずしも適合性である必要がなく、そして不感光性層への染料または顔料の影響はしばしば最小であるので、要領上任意の染料または顔料を使用できる。こうして染料または顔料の露光比率を先行技術よりも高くすることができる。

ホトレジストトップコートの下に存在する中間層の使用に対するほかの利益として、不感光性層の不感光性または現像可能性に影響を及ぼさないでホトレジスト層中に与えることができない性質を不感光性層に与えることができる。たとえば、樹脂系は特定の応用に適合する物理的性質、たとえば、かたさ、接着性などを有するものを使用できる。

本発明によれば、ネームプレート、タイプライ

03

理解すべきである。

該特許出願の発明は前述のホトレジストを使用する湿式法および乾式法よりもすぐれた多数の利益を提供する。たとえば、不感光性層を比較的厚くし、これによりホトレジスト層をはんのわずかに薄くし、こうして高価な感光性材料の量を比較的少なくすることができる。なぜなら不感光性材料はそれらの使用において要求される強さおよび靱性を与えるように選ぶことができるからである。こうして、コストは実質的に減少される。

上に加えて、薄いホトレジスト層を使用すると、露光時間はレジストの厚さの関数であるので、露光速度をはやくすることができる。さらに、レジスト層は比較的薄いため、露光した要素の現像はいつそう完全であり、そしてホトレジストは不感光性層により分離されていて支持体とホトレジスト層との間の反応が防止されるので、支持体上に残る表面はいつそうきれいとなる。

さらに、該特許出願に記載されているように、染料を先行技術のホトレジスト層に加えて現像さ

04

ターのキーボードのようなキーボードなどの製造に使用する。支持体上に可視像を形成する写真的手段が提供される。

本発明による1つの方法は、少なくとも支持体材料、この支持体と色の対比をなす不感光性中間層、およびこの不感光性中間層上のホトレジストトップコートからなる複合体を形成することからなる。この複合体は各層の支持上への敷設面布により、各層の別々のフィルムまたは多層フィルムの形の乾燥フィルムとしての適用により、あるいは液状層と乾燥層との組合わせにより、形成できる。その後、複合構造体を活性化放射線に露光パターンにおいてホトレジストトップコートを活性化放射線に面するようにして暴露する。トップコートを現像し、これによりレリーフ像が形成し、中間層は露出像パターンにおいて露出される。実際に、ホトレジスト層は中間層上にステンシルを定める。次いで、露出している中間層を溶媒との接触により除去し、これにより下の支持体が露出する。ホトレジスト層の現像と露出した中間層の溶解は、

04

中間層のための溶解でもある現像剤を用いて単一処理の溶解により、あるいは異なる溶解（現像剤）を用いる2回の別々の処理により、達成できる。2回の別々の処理の溶解が好ましい。次の工程は、残るホトレジストを除去して、中間層を像パターンにおいて露すことからなる。最後に、任意の工程として、像パターンの中間層を好ましくは適当な透明または半透明の材料中に包んで均一な、かたい、耐摩耗性の表面を形成する。

上に添うき、本発明の目的は、支持体と色の対比をなし、かたくて耐久性の可視像を支持体上に形成する写真的方法を提供することである。

本発明の他の目的は、本発明の方法に使用するのに適した複合構造体を提供することである。

他の主題および利益は、以下の説明から明らかとなるであろう。

図面を参照すると、第1図は本発明に従う可視像の形成に有用な複合体の断面図を要約する。図面に表わされるように、支持体(II)は感光性材料の中間層(II)が上塗りされ、そして感光性ホトレジスト

09

Copyright 1965中に開示されており、これらすべてをここに引用によつて加える。好ましい感光性材料はジアゾ材料であり、ボジのジアゾ材料およびネガのジアゾ材料の両方が適する。最も好ましい材料はナフトキノンジアジドスルホン酸エステルである。他の適当な感光材料の例は、次のとおりである：シンナム酸、ビニルシンナムアセトフェノンポリマー類、たとえば、米国特許第2,714,102号に開示されているもの；ビニルベンザルアセトフェノン類、たとえば、米国特許第2,854,388号に開示されているもの；米国特許第2,870,011号のビニルアジドフタレートポリマー類；ジクロレート材料；および遊離基材料、たとえば、The Institute of Graphic Communications Monthly, August, 1972, 4-19ページに開示されているもの。

感光性中間層として使用するのに適した材料は広範囲にわたることができる。感光性中間層を水性現像剤に可溶性としたい場合、その層は、たとえば、次のような材料からなることができる：ポ

10

トップコート(III)が形成されている。図示されていないが、貯蔵および取扱いの間ホトレジストを保護するための保護層を、ホトレジストトップコートの上に、そして支持体と中間層との間の接層を高めるための接層促進層を中間層(II)と支持体(II)との間に施すこともできる。他の層は当業者にとつて明らかなように使用できる。

感光性ホトレジストトップコートはポジ材料またはネガ材料のいずれあつてもよい。この分野で知られたホトレジスト材料のいずれをも使用できる。適当なホトレジスト材料の例は、米国特許第3,046,110号、同第3,046,118号、同第3,102,804号、同第3,130,049号、同第3,174,860号、同第3,230,089号、同第3,264,837号、同第3,149,983号、同第3,264,104号、同第3,288,608号および同第3,427,162号、およびKosar, Jaromir, Light-Sensitive Systems: Chemistry and Application of Non-Silver Halide Photographic Processes, New York, John Wiley & Sons, Inc.

08

リビニルエーテル-無水マレイン酸コポリマーからなる群の水溶性塩、水溶性セルロースエーテル、カルボキシアルキルセルロースの水溶性塩、カルボキシアルキルでんぷんの水溶性塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸またはエチレンオキシドポリマーの水溶性塩、水性現像剤に不溶性の材料を使用したい場合、有機溶媒に可溶性の材料を使用できるが、もちろん、レジストトップコートは中間層を溶解するのに使用する溶媒に溶けてはならず、このようなポリマーの例はポリステレンおよびそのコポリマー、たとえばアクリロニトリル-ブタジエン-ステレン（ABS）コポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリアミドおよびポリエステルである。

好ましい感光性レジストは、ノボラック樹脂のバインダー中のボジのナフトキノンジアジドスルホン酸エステルである。これらの材料は水性アルコール溶液中で現像可能であるので、2工程の現像を要する場合、好ましい中間層は像可溶性であり、

08

たとえば、硫酸のような酸に可溶性のメライン樹脂である。

不感光性層に種々の望む性質を付与するのに適当な添加剤を、この分野でよく知られているように、加えることもできる。さらに、添加剤、たとえば、染料および顔料、を中間層に含めてそれを色で支持体と対比するようにすることができる。これらの材料を高比率で加えてこの層を不透明および高度に着色性とすることができ、たとえば、顔料は樹脂の1〜50重量部、好ましくは20〜40重量部の量で使用できる。典型的な顔料には二酸化チタン、カーボンブラックおよびモリブデート類が含まれ、そして染料にはフタロシアニン類が含まれる。顔料はここに開示する応用において染料よりも好ましい。

ホトレジスト層と不感光性層はおのおの支持体に液体の形態で、回転コーティング、ローラーコーティングまたはこの分野で知られている他の方法で塗布できる。しかしながら、好ましくは、2層は単一層に形成し、この単一層は不感光性層を

09

不感光性層の厚さはその望む性質に依存する。一般に、この層は約0.05〜5ミル(0.00127〜0.127mm)の間の厚さであることができる。それは約0.2ミル〜約2ミル(約0.0051mm〜約0.0508mm)の厚さを有することが好ましい。同様に、ホトレジスト層の厚さはその層に望む性質に依存する。前述のように、本発明に従い要求される高価なホトレジスト材料の量は、薄い層、すなわち、要求される強さを与える不感光性層、の使用により減少することができ、そして露光強度を増加できる。したがって、レジスト層対不感光性層の比は約20:1〜1:20の間で変化できるが、好ましくはこの比は少なくとも1:1、好ましくは1:1〜1:20の間、いつそう好ましくは1:1〜1:5の間で、必要に応じて、変化する。しかしながら、ホトレジスト層は、透過性となりそして下の不感光性材料を保護できないほど、薄くあつてはならない。現像したホトレジスト層が不感光性層を満足に保護しないと、支持体のための保護ステンシルは形成されず、そして

09

特開昭55-120031(6)

支持体へ接触させて支持体へ接着できる。前述のように、不感光性層は強い材料および/または比較的厚い断面として、追加の支持のシートまたは層を不要とすることができる。しかしながら、追加のシートまたは層は、特定の場合に望ましいことがわかつたとき、使用できる。たとえば、はく離シート、たとえば、ポリエチレンテフタレートのはく離シート、をホトレジストトップコートの上に施こして、ホトレジストトップコートが一方の側ではく離シートにより、そして他方の側で中間層により保護されるようにすることができる。他の適当なはく離シートはよく知られており、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ビニル樹脂、セルロース材料、処理した紙のはく離シートなどである。

ホトレジストトップコートと不感光性層とからなる単一フィルムを形成する方法は、当業者にとつて自明であろう。たとえば、これらの材料の一方をフィルムに形成し、次いでこれを他方の材料の層でコーティングする。

00

中間層の可視像の形成は悪化する。

写真は、第1図の複合体において、望む像のネガまたはポジの記録であることができる透明画を通して活性化放射に暴露することによつて形成される。露光源とポジまたはネガの像の使用は、当業者にとつて明らかなように、ホトレジストトップコートに依存する。

像を形成するのに十分な時間透明画を通して露光した後、複合体を中間層の溶媒であつてもよい現像剤と接触させることによつて現像する。好ましい態様において、ホトレジストの現像剤は中間層の溶媒ではない。それゆえ、2つの現像工程が必要であり、第1工程はトップコートの現像剤と接触させてホトレジストトップコート中の潜像を現像し、これによつてトップコート中にレリーフ像を形成することからなり、残るホトレジストは中間層のはだかの領域の上の保護層として作用し、それゆえステンシルとして作用し、次いで中間層のはだかの層を保護するホトレジストトップコートの溶媒でない溶媒と接触させて除去する。

00



この図様は、可視像の形成に使用する材料の選択に対してより大きい寛容度を与え、そして処理順序のより大きいコントロールを与えるので、好ましい。

これより好ましさに劣る本発明の図様は、中間層がホトレジスト層の現像剤に可溶性である図様である。たとえば、ホトレジスト層が感光性材料と、現像剤に可溶性の樹脂、たとえば、アルカリ可溶性ノボラックフェノールホルムアルデヒド樹脂とナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとの組合わせであるとき、不感光性中間層は感光性材料の不存在で同じ現像剤に可溶性のノボラック樹脂であろう。

本発明に従う像の形成に好ましい手順は第2図のフローシートに図解されており、ここで、例示の目的で、支持体(1)、中間層(2)およびホトレジストトップコート(3)からなる第1図の複合体を使用する。第2図に示すように、ホトレジストはボジに作用する。

工程2 Aにおいて、活性化輻射を透明面(4)を通

四

去されている。これは支持体上に像パターンの中間層(2)だけを残す。ホトレジストトップコートは感光性でありかつそれ自体の色を有するので、それを除去することが望ましい。除去しないと、それはゆつくり暗色化し、中間層の望む外観を歪色する。

第2図に示されているように、工程2 Bにおいて、望む像パターンの中間層(2)を保護ラッカー(6)中に包んで像を保護し、そしてかたい比較的なめらかな耐久性のコーティングを形成することが好ましい。中間層を包むのに使用する材料は透明または半透明であるべきである。ポリウレタンおよび誘導体は適当な材料である。

さらに第2図を参照すると、使用したホトレジストがボジ材料の代わりにネガ材料であつた場合、トップコートは露光前に現像剤に可溶性であるが、露光により不溶性となるであろう。それゆえ、第2図に図解する手順に従い同じ透明面を使用すると、反転像が得られるであろう。第3図はこの方法で形成した複合体を表す。

四

してホトレジストトップコート(3)に当てる。輻射の一部分は透明面(4)の不透明部分(5)によつて遮断される。潜像はホトレジストトップコート(3)中に形成する。

ボジにはたらくホトレジストは第2図に示されているので、活性化輻射はホトレジスト層のそれが当たった部分を可溶化する。工程2 Bにおいて、露光後、現像剤とトップコートを接触させた複合体が図解されている。中間層(2)は支持体(1)の上に存在し、そして中間層(2)の上に像のパターンを定めるホトレジストトップコート(3)を有する。

工程2 Cは中間層(2)を溶解と接触させた後の複合体を表す。ホトレジストトップコート(3)はその下に存在する中間層を保護し、そしてトップコートで保護されていない中間層の部分だけが溶解により除去される。結局、中間層を溶解と接触させた後、中間層およびホトレジストトップコートの両者は像のパターンで支持体の上に存在する。

工程2 Dにおいて、ホトレジストトップコート(3)は中間層(2)の溶解でない溶解との接触により除

四

次の実施例により、本発明をさらに説明する。

#### 実施例1

これは本発明の現在好ましい図様である。

30重量%のヘキサメトキシメチルメラミン (Am Cyanamidから入手したCymel 303) からなる溶剤の溶液を調製し、そして使用前に酸触媒を加える。

この溶剤をスチレンアクリロニトリル重合体のブラック上へ、圧縮空気で作動するハンド噴霧器で噴霧する。層を約50℃の炉内で10分間乾燥する。最終乾燥厚さは約0.1ミル(0.00254 cm)である。

40重量%のメチル化メラミン樹脂 (Monsanto CorporationのResimene 730)、26重量%の二酸化チタンおよびResimene樹脂の6重量%の酸触媒からなる第2溶液を調製する。この溶液を溶剤層上に同じ噴霧器で噴霧し、70℃の炉内で30分間乾燥する。合計の乾燥コートの厚さはほぼ0.4ミル(0.0102 cm)である。次いでブラックを室温に冷却する。最後に、セロソルブ

四

溶解系中に溶けたナフトキノンジアジドスルホン酸エステルの感光性化合物とノボラックフェノールホルムアルデヒド樹脂とからなる溶液(Shipley Company Inc. のAZ120)を、メラミン中間層上に噴霧し、50℃の炉内で10分間乾燥して約0.2~0.3ミル(0.0051~0.0076mm)の乾燥厚さのコーティングを生成する。

上で形成した複合体を、アリストグリッド(Aristogrid)光源(Aristo Grid Lamp Products Inc.)からの活性化紫外光に、望む像パターンを有する透明面を通して2分間暴曬して、ホトレジストトップコート中に潜像を形成する。この潜像を現像剤(それぞれ40%および12%の強度で使ったShipley Company Inc. のAZ220またはAZ303A)でブラックを現像剤中に浸漬して現像する。現像剤と接触すると、トップコート中にレリーフ像が形成し、下の中間層は望む像のネガの形で露出する。その後、中間層の露出した部分は、ブラックを界面活性剤を含有する硬膜の20%溶液中に浸漬することによつて除去する。

20

ブアセート溶液と混合して、不感光性層を調製する。この溶液を銅クラッド材料上に80rpmで5分間回転被覆する。被覆した支持体を次に80℃で20分間ベーキングして、約1ミル(0.0254mm)の厚さの乾燥層を形成する。次に、ホトレジスト層を、前述のAZ120ホトレジスト(Shipley Company Inc.)の20重量%の固形分の溶液として施す。ホトレジストトップコートは5分間回転コーティングにより施し、80℃で約20分間ベーキングする。ホトレジストトップコートの乾燥フィルム厚さは約0.25ミル(0.0064mm)である。可視像をこの複合体に、実施例1の暴曬および現像の手順に従うが、中間体が現像剤に可溶性であるため不必要となつた硬膜との接合の工程を省略する。可視像は中間層と色の対比をなす支持体の銅からなる。

#### 実施例3

この実施例は、アルカリ現像剤中に可溶性であるが、他の不溶性樹脂を含有させたため実施例2の中間層よりも溶解性に劣る他の中間層を例示す

21

トップコートは、中間層および引き続いて底層が硬膜と接触して溶ける間、それがカバーする中間層を保護する。この方法の次の工程は、残るトップコートをAZ420 Remover(Shipley Company Inc.)の溶液中の溶解により除去することからなる(別法として、ホトレジストの除去は紫外線へのフラッシュ暴曬および引き続く現像剤の溶解により達成できる)。この除去剤は、中間層を攻撃しないで、ホトレジストを溶解する。残部のホトレジストを除去した後、ブラックを70℃で空気が循環する炉内で30分間ベーキングする。

任意であるが、好ましい工程として、得られた像を、顕微鏡を含有するかまたは含有しない、ポリウレタンの溶液を噴霧して、包み、均一な耐摩耗性のコーティングを形成する。

#### 実施例2

この実施例は、単一の現像工程で現像できる複合体を例示する。

トルオール中のノボラックフェノール-ホルムアルデヒド樹脂の50%溶液の25%をセロソル

22

る。

25%の実施例2のフェノール-ホルムアルデヒド溶液、25%のGantrez M-555(GAF Corporationから入手できるポリビニルメチルエーテルの50%溶液)および50%のセロソルブアセート溶液を混合して中間層を形成し、これを前述のようにして回転コーティングする。この層は実施例2におけるように現像可能であるが、中間層中の不溶性樹脂のため現像時間は長くなる。

#### 実施例4

この実施例は、ネガにはたらく乾燥フィルムのトップコートを用いる態様を説明する。

実施例1の手順に従い、同じ架橋剤層と中間層を同じスチレンアクリロニトリル支持体上に施すことができる。その後、ネガにはたらく乾燥フィルムのホトレジスト(Dupont CorporationのHiston)を中間層へ接層する。この乾燥フィルムは、ポリエチレン保護層、英国特許第1,128,850号に記載される光重合性エチレン系不飽和化合物であると信じられるホトレジスト材料の層、およ

23

びポリエチレンテレフタレート層(Mylar)とかならんと信じられる。ポリエチレン保護層をホトレジスト受素からはがし、残る受素を中間層に、約10~12ポンド/直線インチ(1.8~2.1 kg/cm)のニップ圧力および約2フィート/分(61cm/分)の供給速度で、約120℃で動作する加熱圧カローラーを用いて、積層する。次いで生ずるラミネートを第1図に使用した透明画を通して露光し、トリクロロエチレンで現像して未露光のホトレジストを除去する。この方法の順序における残りの工程は実施例1と同様であるが、最後の像は実施例1のネガであろう。

#### 実施例5

この実施例は不感光性層およびホトレジスト層の乾燥フィルムの使用を明らかにする。

光学的に透明のポリエチレンテレフタレートのシート(Mylar)を、セロソルブアセート中のAZ 119ホトレジストの20%溶液で78 rpmにおいて5分間回転コーティングする。このコーティングを80℃で20分間乾燥する。次の層をホ

トレジスト層上に、50%のセロソルブアセート溶液中に溶けた3.6%のフェノール-ホルムアルデヒド樹脂および1.7%のGantrez M-555からなる溶液を回転コーティングすることにより施す。この溶液はホトレジスト層上へ78 rpmで5分間回転コーティングし、約80℃で20分間乾燥する。

生ずる乾燥フィルムをスチレン-アクリロニトリルのブラック上に、約10~12ポンド/直線インチ(1.8~2.1 kg/cm)および約2フィート/分(61cm/分)の速度で約120℃で動作するゴム被覆ローラーを用いて、積層する。このように形成した複合体は、Mylarシートを除去すると、実施例1の方法で処理できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明による複合構造の断面図である。

第2図は、本発明に従い支持体上に可視像の形成のための加工順序のフローシートを表わす。

第3図は、第2図に表わされたものの逆であ

る支持体上の包まれた像を表わす。

- 1...支持体
- 2...中間層
- 3...感光性ホトレジストトップコート
- 4...透明画
- 5...不透明部分
- 6...保護ラツカー

特許出願人 シツブレー・カンパニー・  
インコーポレーテッド

代理人 井理士 湯 茂 雄

(外2名)

FIG. 1

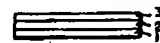


FIG. 2A

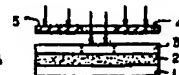


FIG. 2B



FIG. 2C



FIG. 2D

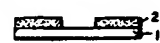


FIG. 2E

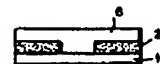


FIG. 3



第1頁の続き

の発明者 ジョン・ディー・コーストン  
アメリカ合衆国マサチューセツ  
ツ州01890ウインチエスター・  
インディアン・ヒル・ロード3

56 6 26

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和55年特許願第 23320 号(特開昭  
55-120031号 昭和55年9月16日  
発行公開特許公報 55-1201号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。

Int. CP.	種別 記号	序内整理番号
903C 5/10		6791-2H
1/68		6791-2H
906F 3/02		6798-5B

(別紙)

特許請求の範囲を次のように訂正する。

「1. a. 支持体と、該支持体上に存在し、該支持  
体と色の対比をなす実質的に不感光性の材料の  
中間層と、活性化放射に暴露したとき潜像を形  
成することができ、潜像の現象により像パター  
ンに形成できる、該中間層上に存在するホトレ  
ジスト材料のトップコートと、からなる複合体  
を形成し、

b. 該トップコートを像パターン状に活性化  
放射に露出させて該トップコート中に潜像を形成  
し、

c. 該複合体を現像剤および溶媒に接触させ  
て像パターン状に該トップコートの1部を除去  
し、そして該除去されたトップコートの下に存  
在する中間層を除去し、そして

d. 感光性ホトレジストトップコートの残部  
を、その下に存在する中間層を除去しないよう  
にして、除去する、工程からなることを特徴と  
する支持体上に可視像を形成する方法。

2. 中間層は重合体である特許請求の範囲第1

(1)

手続補正書

昭和56年 月 日

特許庁長官 島田 孝 樹 殿

1. 事件の表示

昭和55年特許願第 23320 号

2. 発明の名称

可視像の写真的形成

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

名 称 シツプレー・カンパニー・  
インコーポレーテッド



4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1番  
新大手町ビル206号室(電話 270-6641-6)  
氏 名 (2770) 弁理士 湯 浅 泰 三

5. 補正の対象

明細書の〔特許請求の範囲〕の欄

6. 補正の内容

別紙の通り

項記載の方法。

3. 重合体の中間層は染料および顔料からなる  
群より選ばれた着色剤を含有する特許請求の範  
囲第2項記載の方法。

4. 中間層はホトレジストトップコートの現像  
剤に不溶性である特許請求の範囲第2項記載の  
方法。

5. 中間層はホトレジストトップコートの現像  
剤に可溶性である特許請求の範囲第2項記載の  
方法。

6. ホトレジストトップコートはポジにはた  
らくホトレジストである特許請求の範囲第2項記  
載の方法。

7. ホトレジストトップコートはネガにはた  
らくホトレジストである特許請求の範囲第2項記  
載の方法。

8. 中間層の厚さは約0.1~2ミル(0.00254  
~0.0508mm)の間で変化し、そしてレジス  
トトップコート対不感光性層の厚さの比は約1:  
1~1:20の間で変化する特許請求の範囲第

(2)

(277)

SW 001056

2項記載の方法。

9. 該比は約1:1~1:5の間で変化する特許請求の範囲第8項記載の方法。

10. a. 支持体と、該支持体上に存在し、該支持体と色の対比をなす実質的に不感光性の材料の重合体の中間層と、活性化輻射に暴露したとき潜像を形成することができ、該中間層上において現像により像パターンに除去できるホトレジスト材料のトップコートとからなり、該中間層の厚さが約0.2~2ミル(0.0051~0.0508mm)の間で変化する、そしてトップコート対中間層の厚さの比が約1:20~20:1の間で変化する、複合体を形成し、

b. 該トップコートを像パターン状に活性化輻射に暴露して該トップコート中に潜像を形成し、

c. 該複合体を現像剤と接触させて像パターン状に該トップコートの1部を除去し、これによつて該除去されたトップコートの下に存在する該像パターン状の中間層を露出し、

(3)

特許請求の範囲第13項記載の方法。

17. 中間層は染料および顔料からなる群より選ばれた着色剤を含有する特許請求の範囲第13項記載の方法。

18. 中間層中の可視像を透明な耐摩耗性重合体でコーティングする工程を含む特許請求の範囲第13項記載の方法。

19. 支持体と、該支持体上に存在し、該支持体と色の対比をなす実質的に不感光性の材料の中間層と、活性化輻射に暴露したとき潜像を形成することができ、現像により像パターン状に除去できるホトレジスト材料のトップコートとからなり、該中間層は重合体であり、染料および顔料からなる群より選ばれた着色剤を含有し、そして約0.2~2.0ミル(0.0051~0.0508mm)の間の厚さを有し、そして該ホトレジストトップコート対該中間層の厚さの比は約1:20~20:1の間で変化する、ことを特徴とする複合体。

20. ホトレジストトップコート対中間層の厚さ

(5)

d. 該複合体を該中間層の溶媒と接触させて像パターン状の中間層の1部を除去し、そして

e. ホトレジストトップコートの残部を、その下の中間層を除去しないで、除去する、工程からなることを特徴とする支持体上に可視像を形成する方法。

11. 不感光性材料およびホトレジスト材料は溶液として施こし、そして乾燥する特許請求の範囲第10項記載の方法。

12. 不感光性材料およびホトレジスト材料は複合乾燥フィルムとして施こす特許請求の範囲第10項記載の方法。

13. トップコート対中間層の厚さの比は約1:1~1:20の間で変化する特許請求の範囲第11項記載の方法。

14. 該比は約1:1~1:5の間で変化する特許請求の範囲第13項記載の方法。

15. ホトレジストはポジにはたらく材料である特許請求の範囲第13項記載の方法。

16. ホトレジストはネガにはたらく材料である

(4)

の比は1:1~1:20である特許請求の範囲第19項記載の複合体。

21. 該比は約1:1~1:5の間で変化する特許請求の範囲第20項記載の複合体。

22. ホトレジストはポジに作用するホトレジストである特許請求の範囲第20項記載の複合体。

23. 中間層はホトレジストトップコートの現像剤に不溶性である特許請求の範囲第20項記載の複合体。

24. 中間層はホトレジストトップコートの現像剤に可溶性である特許請求の範囲第20項記載の複合体。』

(6)